# Über die Reaktionsfähigkeit aromatischer Wasserstoffatome

# Abkömmlinge des Diphenyls

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

**Herbert Arnold**
aus Konstanz am Bodensee

1936

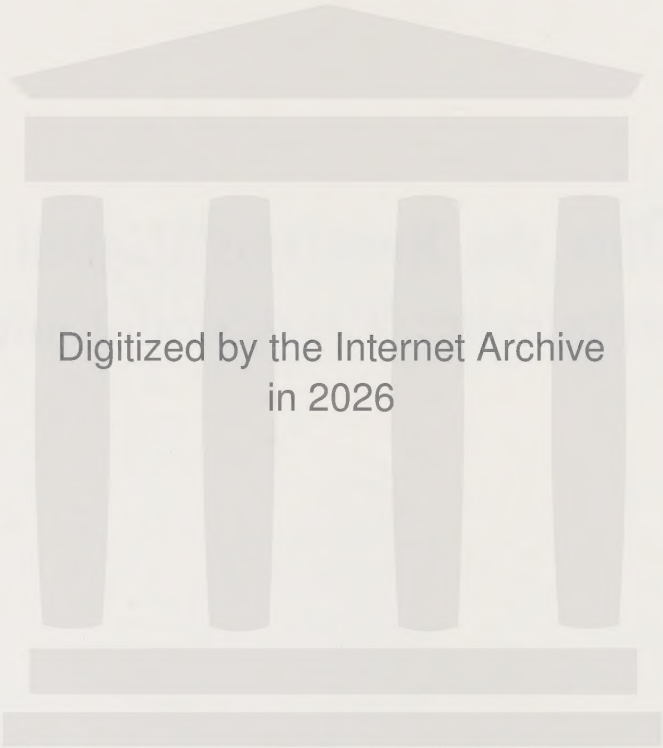
Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. April 1936.

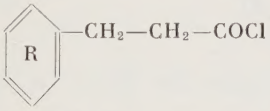
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

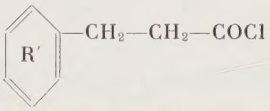
# Über die Reaktionsfähigkeit aromatischer Wasserstoffatome


Digitized by the Internet Archive
in 2026

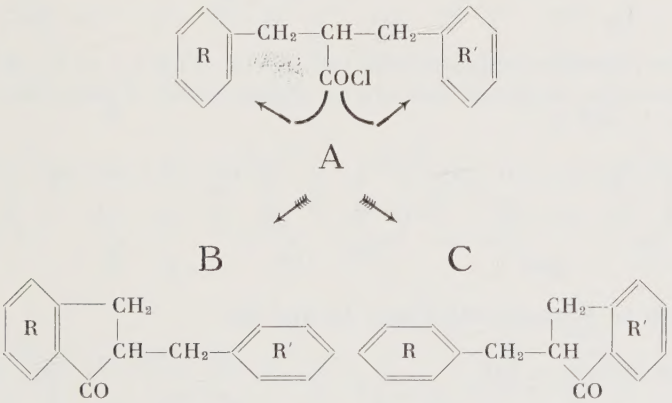
https://archive.org/details/IA41554820_0047

Die Beantwortung der Frage nach der Umsetzungsfähigkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome in mit Substituenten verschieden besetzten Benzolkernen kann in verschiedener Weise in Angriff genommen werden. Will man zum Beispiel eine Entscheidung treffen, welcher der beiden ungleich substituierten Ringe R und R' der beiden nachstehenden Verbindungen bei der Cyklisierungsreaktion nach der Methode von Friedel-Crafts




ein reaktionsfähigeres Wasserstoffatom aufweist, so hat man in der von J. von Braun[1]) und seinen Mitarbeitern angegebenen Arbeitsmethode einen sicheren und fehlerfrei erscheinenden Weg: er besteht darin, daß man eine Verbindung der allgemeinen Form A synthetisiert, die der intramolekularen Cyklisierungsreaktion unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die beiden im Sinne der Pfeile verlaufenden Möglichkeiten bietet:

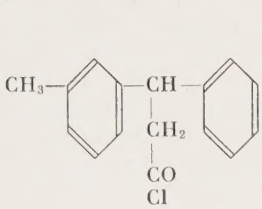



Aus den Ausbeuten an den beiden Umsetzungsprodukten B und C, die sich dabei bilden, kann man dann auf das Maß der Reaktionsfähigkeit der fraglichen Wasserstoffatome schließen.

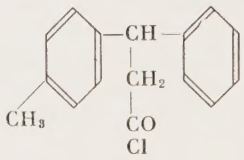
---

[1]) B 60, 2602 (1927); B 61, 441, (1928).

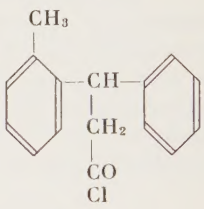
Die ersten auf diesen Überlegungen fußenden Untersuchungen, die vor einigen Jahren von J. von Braun und E. Reinsch[2] im hiesigen Institut durchgeführt wurden, gingen von den nachstehenden drei Säurechloriden aus:



**1**

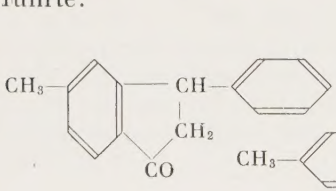


**2**

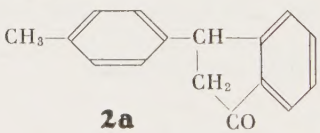


**3**

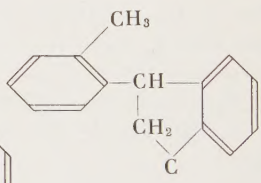
deren Cyklisierung zu den drei Ketonen der Form 1a, 2a und 3a führte:



**1a**

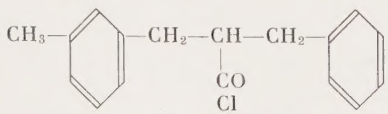


**2a**

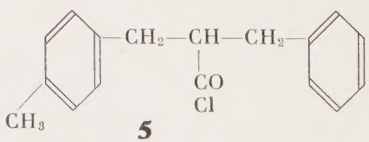


**3a**

Weitere Cyklisierungsversuche von J. von Braun u. G. Manz[3]) an analogen, in ihrem Bau etwas abgeänderten Verbindungen der Form 4 und 5:

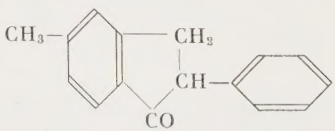


**4**

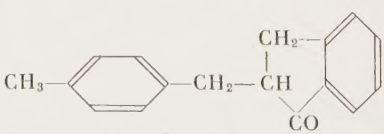


**5**

führten zu Ketonen der Form 4a und 5a:



**4a**

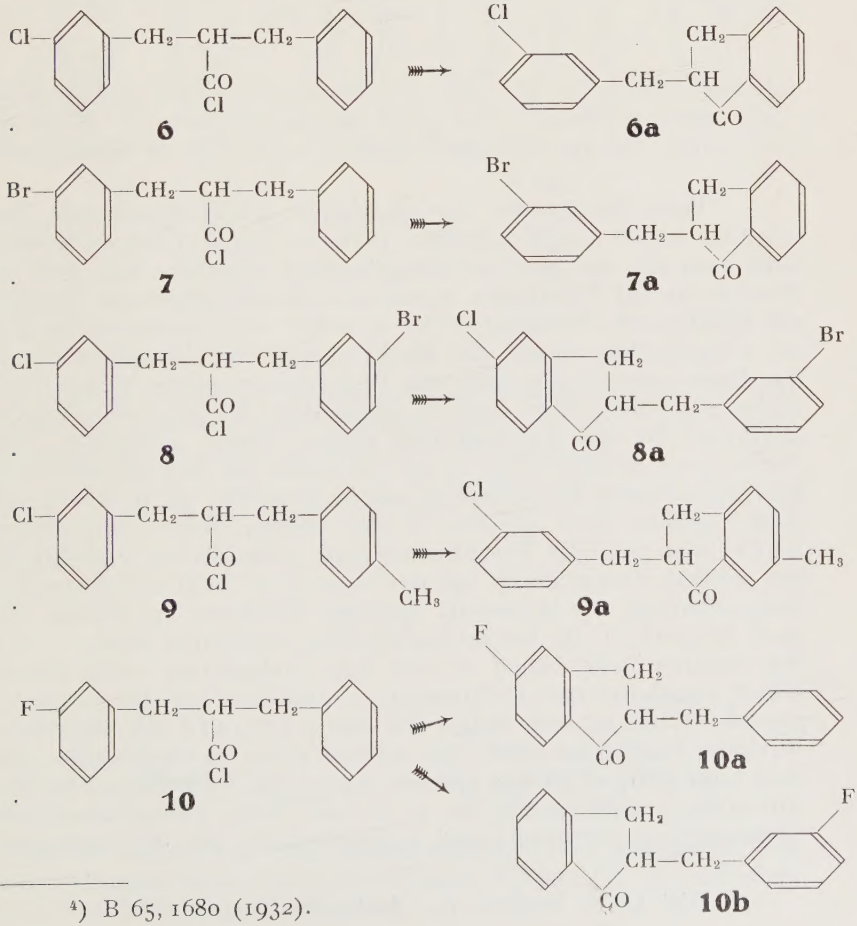


**5a**

[2]) A 468, 277 (1929).
[3]) A 468, 263. (1929).

Beide Versuchsreihen brachten also das gleiche Ergebnis: die Reaktionsfähigkeit eines aromatischen Wasserstoffatoms, das im Toluol paraständig zu $CH_3$ steht, ist größer, die des Wasserstoffatoms dagegen, das zu $CH_3$ metaständig steht, ist kleiner als die Reaktionsfähigkeit eines Benzolwasserstoffatoms. Außerdem zeigte die Übereinstimmung weiter, daß eine Verlängerung beziehungsweise Verkürzung der Kette zwischen Arylrest und Carbonylgruppe keinen Einfluß auf das Reaktionsergebnis hat.

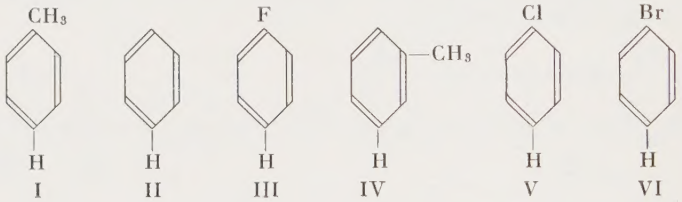
Eine weitere Reihe von Versuchen auf diesem Gebiet führten J. von Braun und A. Friedsam[4]) aus. Sie untersuchten die Verbindungen 6 bis 10:




[4]) B 65, 1680 (1932).

und stellten fest, daß sich beim Ringschluß aus 6 bis 10 die mit 6a, 7a, 8a und 9a bezeichneten Ketone als Hauptprodukte bilden, während aus 10 in gleicher Ausbeute die beiden isomeren Ketone 10a und 10b resultieren.

Man kann aus den mitgeteilten drei Versuchsreihen schließen, daß bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion die Beweglichkeit der herausgehobenen Wasserstoffatome in den nachfolgenden sechs Resten in der Reihenfolge abnimmt, wie diese Reste hier geordnet sind:

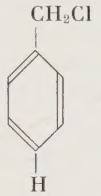



Vom Standpunkt der modernen Elektronentheorie betrachtet, bietet dieses Ergebnis teilweise etwas Überraschendes. Geht man von der heute wohlbegründeten Annahme aus, daß der Benzolkern auf Elektronen anziehend, die Methylgruppe dagegen auf Elektronen abstoßend wirkt, so wäre wohl anzunehmen, daß im aromatischen Rest I die Methylgruppe die Akzeptorwirkung des Kerns und damit auch die Protonnatur seiner Wasserstoffatome gegenüber dem Rest II vermindert. Da nun ein Wasserstoffatom für die Reaktion mit Chlor umso geeigneter sein dürfte, je protonähnlicher es ist, so müßte die Beweglichkeit des hervorgehobenen Wasserstoffatoms in II größer als in I sein; die Reste müßten ihre Stellung in der obigen Reihe vertauschen. Beim Chlor sind die Verhältnisse vom theoretischen Standpunkt aus weniger durchsichtig: auf der einen Seite zieht es bekanntlich Elektronen an — so kommt diejenige Wirkung zu Stande, die nach Ingold[5]) als Induktionswirkung bezeichnet wird; — auf der anderen Seite eignet es sich zur Verlagerung eines Paares seiner ungebundenen Elektronen — und das hat die entgegengesetzte Wirkung zur Folge, die nach Ingold als mesomere Wirkung bezeichnet wird. Sie scheint meist zu überwiegen, was man zum Beispiel daraus ersehen kann, daß Chlorbenzol bei der Nitrierung, Sulfurierung u. s. w. sich dem Toluol anschließt (Bevorzugung der para- und ortho-Stellung vor der meta-Stel-

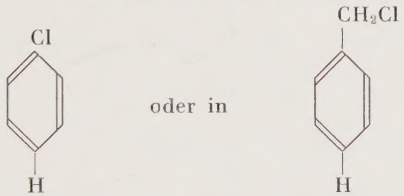
[5]) Vgl. Chem. Reviews 15, Oktoberheft (1934).

lung). Damit würde die Stellung des Restes V (und auch VI) in der oben angeführten Reihe im Einklang stehen.

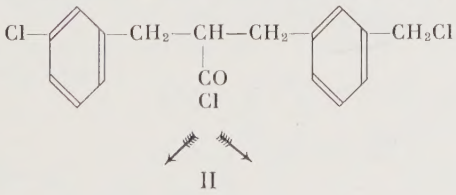
Es hat nun unter diesen Umständen ein gewisses Interesse, zu prüfen, wie sich wohl die Verhältnisse gestalten würden, wenn in V das Chlor aus der unmittelbaren Nähe zum Benzolkern herausrückt, wenn man von V zum Rest

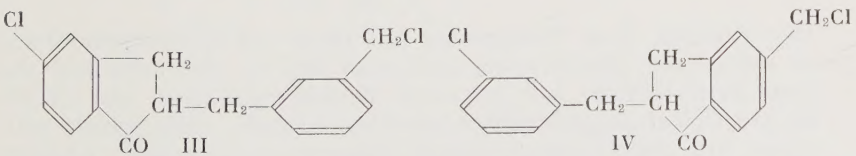



übergeht und diesen Rest mit I, II ooder III vergleichen würde. Ich wählte als Vergleichspunkt V, und die von mir gestellte Aufgabe lautete: es soll experimentell festgestellt werden, ob in



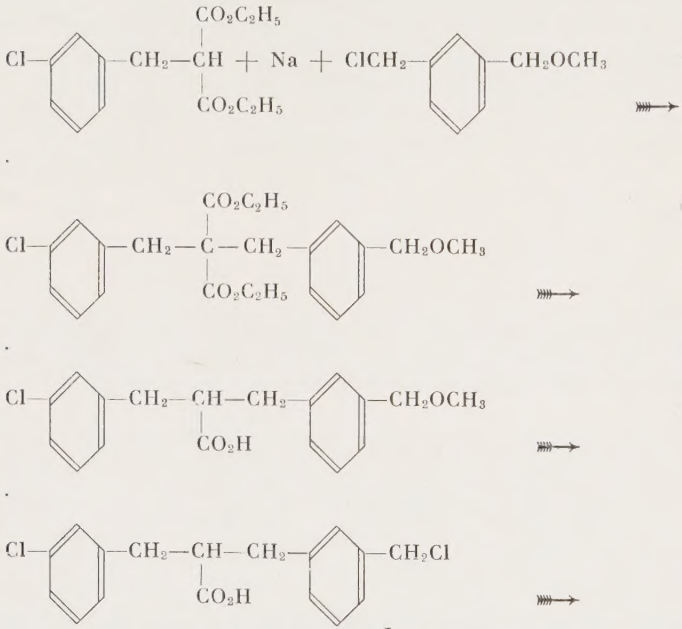

das herausgeschriebene Wasserstoffatom sich als für die Friedel-Crafts'sche Reaktion mehr geeignet erweisen wird. Die Untersuchung lief also darauf hinaus, die Verbindung II



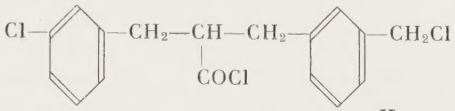

zu synthetisieren und das Mengenverhältnis der beiden in den Pfeilrichtungen liegenden Verbindungen III und IV, die sich daraus bilden können, zu bestimmen.

Ich stellte zunächst die Säure I im Sinne der folgenden Gleichungen dar:



I

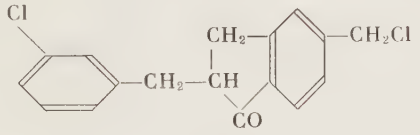
und führte sie durch Einwirkung von Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid II über:



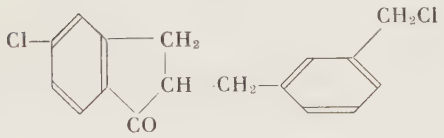
II

Der Versuch, diese Verbindung mit Hilfe von Aluminiumchlorid zu cyklisieren, führte leider nicht zum Ziel, da sich auch hier die vom Benzylchlorid her bekannte Reaktionsfähigkeit des Chlors in der Chlormethylgruppe bemerkbar machte. Ich erhielt vielmehr eine feste, unschmelzbare Substanz von geringer Löslichkeit, die sich nicht weiter charakterisieren ließ und zu wenig Chlor enthielt, sodaß eine umfassende Beteiligung des Chlors der Chlormethylgruppe an der Reaktion angenommen werden mußte.

Im Verlauf weiterer Versuche gelang es mir dann, die Cyklisierung, wenn auch in wenig guter Ausbeute, ohne Anwendung des Aluminiumchlorids zu bewerkstelligen. Es stellte sich nämlich heraus, daß das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure I dargestellte Säurechlorid II bei der langsamen Destillation im Hochvakuum ein Öl lieferte, das sich in Sodalösung nicht löste und dessen Analysenergebnisse auf den Austritt von 1 Mol HCl hinwiesen, was mit der Bildung von III oder IV im Einklang stand. Zur Charakterisierung führte ich das Reaktionsprodukt in das kristalline Chlorhydrat der Diäthylaminoverbin-



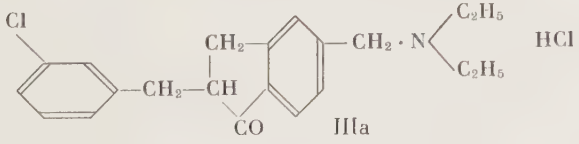

III



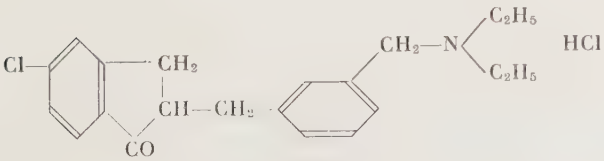

IV

dung von III beziehungsweise IV über. Der unscharfe Schmelzpunkt dieses Produktes wies darauf hin, daß die Cyklisierung von II zu einem Gemisch aus III und IV geführt haben mußte.

Um die Frage nach der quantitativen Zusammensetzung dieses Gemisches zu beantworten, versuchte ich, die Verbindungen IIIa und IVa:

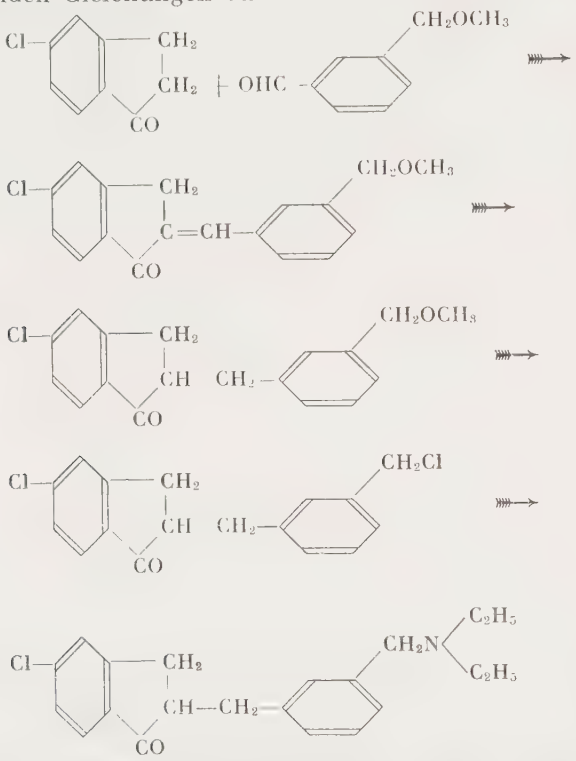



IIIa

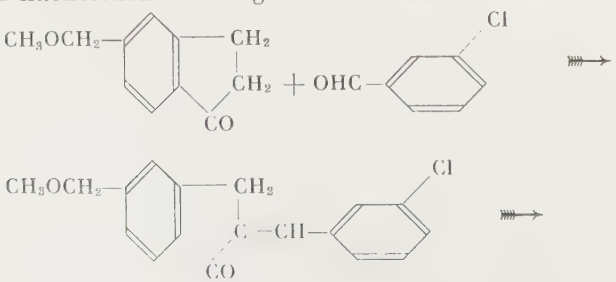


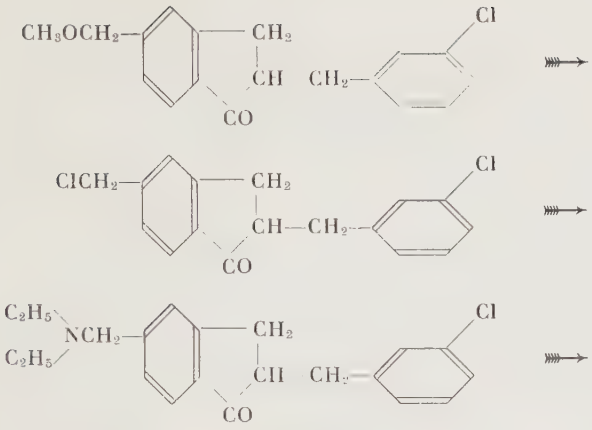

IVa

einzeln zu synthetisieren. Die Verbindung IVa, die ich im Sinne der folgenden Gleichungen darstellen konnte:

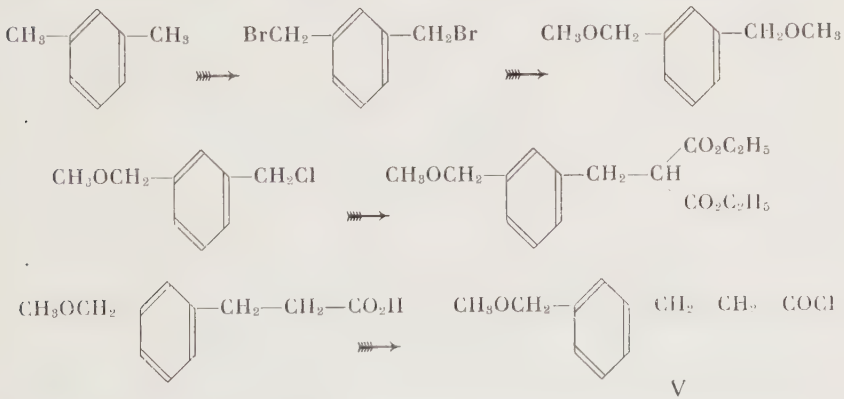


zeigte einen scharfen Schmelzpunkt, der etwa 30° tiefer lag als die untere Grenze des Schmelzpunktintervalls des vorher erhaltenen Gemisches. Leider gelang es nicht, die Verbindung IIIa auf dem nachstehenden Wege zu erhalten:

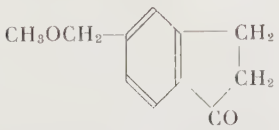




Das Säurechlorid V, das ich auf folgendem Wege darstellte:



ließ sich nämlich nicht mit Hilfe von Aluminiumchlorid zu dem entsprechenden Hydrindon:



cyklisieren. Auch der Versuch, den Ringschluß durch Umsetzung der Säure V mit Phosphorpentachlorid und anschließender Destillation im Hochvakuum zu erzwingen, war erfolglos.

Aber schon der Vergleich des Schmelzpunktes des reinen Chlorhydrates IVa mit dem unscharfen Schmelzpunkt des aus dem Cyklisierungsprodukt der Verbindung II erhaltenen Chlorhydrates und die Schmelzpunktsdepression der Mischprobe der beiden Stoffe um etwa 10° bestätigten in ausreichendem Maße, daß sich bei dem Cyklisierungsversuch des Säurechlorids der m-Chlorbenzyl-m-Chlormethylbenzyl-essigsäure (II) sowohl die Verbindung III als auch IV gebildet hatten, und machte es darüber hinaus wahrscheinlich, daß die Cyklisierung vorwiegend nach der Seite des mit der Chlormethylgruppe substituierten Benzolrings verlaufen war, daß also die Chlormethylgruppe das paraständige Wasserstoffatom stärker aktiviert als Chlor. Von einer theoretischen Wertung der Ergebnisse möchte ich aber absehen, da mir diese Ergebnisse nicht fest genug untermauert erscheinen und nach der quantitativen Richtung besser fundiert werden müssen.

# Experimenteller Teil.

## Ringschluß der m-Chlorbenzyl-m-chlor-methylbenzyl-essigsäure.

### 1. Darstellung des m-Chlorbenzyl-m-methoxymethylbenzyl-malonesters.

Zu einer Lösung von 1,2 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol wurden nach Zusatz von 15 g m-Chlorbenzylmalonester tropfenweise 9 g nach der Methode von Quelet[1]) dargestelltes m-Methoxymethyl-benzylchlorid zugegeben. Es bildete sich eine starke Trübung. Nach beendigter Zugabe wurde 12 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, der überschüssige Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Verdampfen des Äthers wurde das im Rückstand bleibende, braun gefärbte Öl der Hochvakuumdestillation unterworfen. (p=0,5 mm)

| | | |
|---|---|---|
| 100—210° | Vorlauf: farbloses Öl | 5 g |
| 210—220° | Hauptlauf: farbloses, zähfl. Öl | 12 g |
| | Rückstand: braunes, zähfl. Öl | 3 g |

0,0358 g Subst. 0,0865 g $CO_2$; 0,0250 g $H_2O$;

$C_{23}H_{27}O_5$ ber.: 65,94% C; 6,45% H

gef.: 65,89% C; 6,40% H

### 2. Darstellung der m-Chlorbenzyl-m-methoxymethylbenzyl-malonsäure.

11,5 g m-Chlorbenzyl-m-methoxymethylbenzyl-malonester wurden langsam zu 24 g 50%iger Kalilauge gegeben und nach Zusatz von 40 ccm Äthanol auf dem Wasserbad erwärmt. Es wurde unter Rückfluß erhitzt, bis das Reaktionsgemisch homogen war. Dauer: 4 Stunden. Die klare, rotbraun gefärbte Lösung wurde nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, eine unbedeutende Trübung von nicht verseiftem Ester in Äther aufgenommen und die klare alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert: Abscheidung der Dicarbonsäure als gelb gefärbtes Öl, das in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb die Säure als rotbraunes Öl zurück, das auch bei Kühlung nicht erstarrte. Ausbeute: 7 g.

---

[1]) Compt. rend. 192, 1391. 1931.

3. Darstellung der m-Chlorbenzyl-m-methoxymethyl-benzyl-essigsäure.

7 g Dicarbonsäure wurden im Hochvakuum erhitzt: bei 100° begann unter starkem Aufschäumen die $CO_2$-Entwicklung, wobei der Druck von 0,5 auf 1,5 mm stieg. Sie dauerte an, bis die Temperatur etwa 200° erreicht hatte. Nachdem sie beendet war, wurde destilliert, wobei alles bis auf einen braunen, zähflüssigen Rückstand unter 0,5 mm bei 210—220° als farbloses Öl überging, das beim Erkalten zähflüssig wurde. Zur Reinigung wurde die Carbonsäure noch einmal bei 0,5 mm und 215—220° destilliert, wobei eine geringe Menge eines braun gefärbten Öls als Rückstand blieb. Ausbeute: 5 g.

0,0433 g Subst. 0,1078 g $CO_2$; 0,0236 g $H_2O$;
$C_{18}H_{19}O_3Cl$ ber.: 67,96% C; 5,96% H
gef.: 67,90% C; 6,04% H

4. Darstellung der m-Chlorbenzyl-m-Chlormethylbenzyl-essigsäure.

5 g methoxylierte Säure wurden mit 10 ccm conz. HCl in einem Einschmelzrohr 20 Stunden in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzt, wobei außer einer schwachen Bräunung des am Boden haftenden Öls keine Veränderung wahrzunehmen war. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen und mit Äther geschüttelt. Der Ätherinhalt löste sich beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung in dieser bis auf eine geringe Menge auf. Beim Ansäuern des Sodaauszuges schied sich die Säure als schwach gelb gefärbtes Öl ab. Sie wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert. (p=0,4 mm)
210—220° farbloses Öl, beim Erkalten zähfl. 3 g.

Rückstand: glasig erstarrende braunschwarze Masse 0,5 g.
0,0650 g Subst. 0,0568 g AgCl.
$C_{17}H_{16}O_2Cl_2$ ber.: 22,04% Cl
gef.: 21,64% Cl

Bei einem zweiten Versuch wurden auf gleiche Weise weitere 5 g m-Chlorbenzyl-m-chlormethylbenzyl-essigsäure dargestellt, sodaß insgesamt 8 g zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung standen.

5. Darstellung des Säurechlorids.

1,5 g m-Chlorbenzyl-m-chlormethylbenzyl-essigsäure wurden in einem Claisenkölbchen mit einem Überschuß von Thionylchlorid übergossen. Beim Anwärmen auf dem Wasserbad wurde

die Reaktion eingeleitet, die nach einer Stunde Erhitzen am Rückfluß zu einer klaren, gelben Lösung führte. Nach Verdampfen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum wurde das zurückbleibende gelbe Öl im Hochvakuum bei 0,5 mm Druck destilliert. Bei 180—200° ging ein schwach gelblich gefärbtes Oel über: 1 g. Rückstand ca. 0,3 g braunes Oel.

0,0998 g Subst. 0,0124 g AgCl

$C_{17}H_{15}OCl_3$ ber.: 31,18% Cl

gef.: 30,70% Cl

### 6. Ringschluß.

#### Erster Versuch.

Zu 0,8 g mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtetem Aluminiumchlorid wurde die Lösung von 1 g Säurechlorid in 25 ccm Schwefelkohlenstoff langsam zugegeben. Die Reaktion begann schon in der Kälte, wobei eine Farbvertiefung zu beobachten war. Zur Beendigung der Reaktion wurde eine Stunde im Rückfluß erhitzt und dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Man erhitzte noch eine Stunde auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung beendet war, zersetzte mit Eis und verdampfte den Schwefelkohlenstoff. Die zurückbleibende, spröde Masse war unlöslich in Äther, Methanol, Methylenchlorid, Aceton, Benzol, Petroläther; schwer löslich in heißem Chloroform. Sie wurde in heißem Chloroform gelöst und filtriert. Der unlösliche Rückstand war sehr gering. Das Filtrat hinterließ beim Eindunsten eine glasige feste Masse, die nach dem Verreiben mit Äther einen Erweichungspunkt bei 130—150° zeigte, bei Steigerung der Temperatur sich aber nicht weiter veränderte.

0,0273 g Subst. 0,0200 g AgCl.

$C_{17}H_{14}OCl_2$ ber.: 23,20% Cl

gef.: 18,12% Cl

Die Darstellung eines Semicarbazons gelang nicht, vermutlich infolge der Schwerlöslichkeit der Substanz.

#### Zweiter Versuch.

2 g m-Chlorbenzyl-m-chlormethylbenzyl-essigsäure wurden in einem Claisenkölbchen mit 1,4 g Phosphorpentachlorid versetzt: Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Reaktion beendet. Nach dem Absaugen des gebildeten Phosphoroxychlorids im Vakuum blieb das Säurechlorid als gelb gefärbtes Öl zurück. Es wurde im Hochvakuum zunächst im schief gestellten Claisenkolben kurze Zeit unter Rückfluß vorsichtig erhitzt, wobei eine leichte HCl-Entwicklung zu beobachten war. Bei der darauf fol-

genden Destillation ging es unter 0,5 mm Druck bei 180—210° über. Nachdem etwa ein Fünftel der ganzen Menge destilliert war, stieg die Temperatur rasch an und Zersetzung trat ein. Die Destillation wurde abgebrochen. Ausbeute: 0.5 g gelbes zähflüssiges Öl, Rückstand: die Hauptmenge als schwarzbraune syrupöse Masse. Da eine Probe des Destillats (0,5 mm) sich unlöslich in Sodalösung erwies, wurde die ganze Menge (0,5 g) mit Sodalösung versetzt und unter Umrühren etwas erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert. Unter 0.5 mm Druck gingen bei 158- -165° 0,3 g gelbes Öl über. Rückstand: etwa 0.2 g dunkelbraune, sirupöse Masse.

0,0309 g Substanz; 0,0759 g $CO_2$; 0,0130 g $H_2O$;

0,0902 g Substanz; 0,0836 g AgCl

$C_{17}H_{15}OCl_2$ ber.: 66,88% C; 4,59% H; 23,20% Cl

gef.: 67,00% C; 4,70% H; 22,95% Cl

Bei einem zweiten in der gleichen Weise durchgeführten Ketonringschluß erhielt ich weitere 0,3 g Substanz.

7. Umsatz mit Diäthylamin.

0.5 g Keton wurden mit einem Überschuß an Diäthylamin versetzt und am Rückfluß 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch gelb, und nach etwa 20 Minuten begann die Abscheidung eines farblosen Öls. Nach dem Erkalten wurde der ganze Inhalt des Kolbens in 2n HCl gegossen, wobei alles bis auf einen unwesentlichen Rückstand in Lösung ging. Letzterer wurde durch Ausschütteln mit Äther beseitigt. Die klare salzsaure Lösung wurde unter Kühlung alkalisch gemacht, und das dabei abgeschiedene farblose Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Verdampfen des Äthers wurde die Base, die auch beim Kühlen nicht fest wurde, in wenig trocknem Äther gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Es trat sofort Abscheidung eines farblosen zähflüssigen Öles ein, das auch durch längeres Reiben und Abkühlen nicht zur Kristallisation zu bringen war. Als aber die ätherische Salzsäure abdekantiert und das ölige Chlorhydrat in wenig trocknem Alkohol gelöst wurde, konnte bei langsamem Zusatz von trocknem Äther und Reiben Abscheidung eines nahezu festen Produktes erzielt werden, das bei wiederholtem Verreiben mit trocknem Äther völlig fest wurde. Es wurde rasch abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute: 0,25 g. Schmelzpunkt: 154—164°.

0,0335 g Substanz; 0,0816 g $CO_2$; 0,0197 g $H_2O$;

0,0314 g Substanz; 0,0766 g $CO_2$; 0,0185 g $H_2O$;

$C_{21}H_{25}ONCl_2$ ber.: 66,67% C; 6,67% H
gef.: 66,43% C; 6,58% H
gef.: 66,52% C; 6,59% H
0,0725 g Substanz; 0,0552 g AgCl.
$C_{21}H_{25}ONCl_2$ ber.: 18,78% Cl
gef.: 18,83% Cl

Darstellung von 5-Chlorhydrindon.

1. Darstellung von m-Chlorbenzylessigsäure.

30 g m-Chlorbenzylmalonester wurden langsam zu 35 g 50%iger Kalilauge gegeben. Nach Zugabe von 50 ccm Äthanol wurde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Reaktion begann. Sie war nach 7stündigem Erhitzen am Rückfluß beendet. Die klare Lösung war rotbraun gefärbt und wurde nach dem Erkalten auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich die freie Säure als gelbes Öl ab. Sie wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Hochvakuum (p — 0,5 mm) decarboxyliert. Die Kohlensäureabspaltung erfolgte zwischen 140—160° bei schwankenden Drucken. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde bei 0,5 mm Druck destilliert:
160—162° farbloses, beim Erkalten kristallisierendes Öl vom Schmelzpunkt 68—69°. Ausbeute: 15 g.
Rückstand: 3 g feste, braune Masse.
0,0358 g Substanz; 0, 0765 g $CO_2$; 0,0154 g $H_2O$.
$C_9H_9O_2Cl$ ber.: 58,54% C; 4,88% H
gef.: 58,30% C; 4,81% H

2. Darstellung von m-Chlorbenzylessigsäurechlorid.

5 g Säure wurden mit 6 g Phosphorpentachlorid in einem Claisenkölbchen versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion war nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad beendet. Das Reaktionsgemisch war gelb gefärbt. Nach dem Absaugen des gebildeten Phosphoroxychlorids blieb das Säurechlorid als gelbes Öl zurück.

Bei der Hochvakuumdestillation unter 0.5 mm Druck ging bei 115—120° ein farbloses Öl (2,5 g) über. Der Rückstand, etwa 0,8 g, zersetzte sich bei weiterem Erhitzen.

3. Darstellung von 5-Chlorhydrindon.

Zu 2,5 g mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtetem Aluminiumchlorid wurde die Lösung von 2,5 g Säurechlorid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff langsam gegeben. Der Beginn der

Reaktion in der Kälte machte sich durch eine Farbvertiefung bemerkbar. Nach einstündigem Erwärmen auf schwach siedendem Wasserbad ließ ich das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und vertrieb dann den gebildeten Chlorwasserstoff durch kurzes Erhitzen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser versetzt. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs blieb eine schwach gelb gefärbte Masse zurück, die in Äther gelöst wurde. Die ätherische Lösung wurde mit 2n Natronlauge geschüttelt, die aber nichts aufnahm. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Produkt wurde zur weiteren Reinigung im Hochvakuum destilliert. Unter 0,5 mm Druck ging bei 115—120° ein schwach gelblich gefärbtes Öl über, das sofort erstarrte, und bei 80—82° schmolz. Es blieb ein geringer Rückstand. Bei einer nochmaligen Destillation unter 0,25 mm Druck ging die Substanz als farbloses, sogleich kristallin erstarrendes Öl vom Siedepunkt 110—115° und vom Schmelzpunkt 82—83° über.

0,0298 g Subst. 0,0708 g $CO_2$; 0,0111 g $H_2O$.
$C_9H_7OCl$ ber.: 64,87% C; 4,20% H
gef.: 64,79% C; 4,16% H

### Darstellung von m-Methoxymethyl-benzaldehyd[6]).

1. m-Cyan-benzylbromid.

45 g m-Tolunitril wurden im Sonnenlicht bei 140° mit 63 g Brom tropfenweise bromiert. Dauer: 1 Stunde. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Erkalten zu einem von Öl durchsetzten Kristallbrei.

Destillation bei 14 mm Druck:
100—145° 5 g farbloses Öl (Vorlauf)
145—150° 55 g farbloses Öl (Hauptlauf)
über 150° ca. 10 g dunkelbrauner Sirup (Rückstand).

2. m-Methoxymethyl-benzonitril.

Zu einer Lösung von 6,5 g Natrium in 90 ccm absolutem Methanol wurden 55 g Bromid langsam zugegeben, wobei sich die Lösung trübte. Nach fünfstündigem Erhitzen am Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, das gelbe Öl in Äther

[6]) Henry Stephen, Journ. Chem. Soc. 127, 1874 (1925).

aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers destilliert: (p=20 mm)

Vorlauf: 100—125° ca 2 g farbloses Öl;
Hauptlauf: 165—170° 28,5 g farbloses Öl;
Rückstand: ca 2 g braunes Öl.

3. Reduktion des Nitrils zum Aldehyd.

30 g kristallisiertes Zinnchlorür wurden mit 24 g Essigsäureanhydrid übergossen und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Produkt wurde aus Eisessig umkristallisiert, auf Ton gepreßt und auf dem Wasserbad im Wasserstrahlvakuum über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz erwärmt.

Das so präparierte, fein pulverisierte Zinnchlorür wurde in trocknem Äther suspendiert und unter Kühlung so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich zwei Flüssigkeitsschichten gebildet hatten. Nun wurde das Nitril hinzugefügt, wobei sich die Lösung nach wenigen Minuten gelb färbte. Das Doppelsalz des Aldimins kristallisierte im Verlauf von 12 Stunden aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser versetzt und unter Einleiten von Wasserstoff auf 80° erwärmt. Dabei schied sich der Aldehyd ölig ab. Das erkaltete Öl wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert (p=1 mm):

Vorlauf: 90—110° ca. 0,5 g farbloses Öl;
Hauptlauf: 110—112° 7,5 g farbloses Öl;
Rückstand: ca. 0,5 g braunes Öl.

Kondensation von 5-Chlorhydrindon mit m-Methoxymethyl-benzaldehyd.

Die alkoholische Lösung von 3,5 g Chlorhydrindon wurde mit 3,5 g m-Methoxymethyl-benzaldehyd versetzt und 10 Tropfen 2n Natronlauge zugegeben. Innerhalb weniger Minuten begann unter Farbvertiefung der Lösung die Abscheidung des Kondensationsproduktes, das nach 12stündigem Stehen abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und auf Ton gepreßt wurde. Der Schmelzpunkt der schwach gelblich gefärbten, seidenglänzenden Kristalle lag bei 151—152° und änderte sich auch nach dem Umkristallisieren nicht mehr. Ausbeute: 1,9 g.

0,0361 g Substanz: 0,0956 g $CO_2$; 0,0164 g $H_2O$.

$C_{18}H_{15}O_2Cl$ ber.: 72,36% C; 5,02% H
gef.: 72,22% C; 5,08% H

Das ungesättigte Keton erwies sich leicht löslich in Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Methylenchlorid und Äther. Die Darstellung eines Semicarbazons war nicht möglich.

Hydrierung des ungesättigten Ketons.

0.5 g ungesättigtes Keton wurden in 200 ccm Aceton gelöst und in der Schüttelente mit Palladium-Tierkohle der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Nach 1 Stunde waren 50 ccm, nach 3 Stunden 200 ccm Wasserstoff aufgenommen. (berechnet: 75 ccm). Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum auf 20 ccm eingeengt und mit 300 ccm Wasser verdünnt, wobei sich das Hydrierungsprodukt ölig abschied. Es wurde in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. (p—0,5 mm). Zwischen 150—152° ging das Hydrierungsprodukt als farbloses Öl in einer Menge von 0,4 g über.

0,0414 g Substanz; 0,1137 g $CO_2$; 0,0212 g $H_2O$;
0,0359 g Substanz; 0,0966 g $CO_2$; 0,0188 g $H_2O$;

| | | |
|---|---|---|
| $C_{18}H_{17}O_2Cl$ | ber.: | 71,88% C; 5,65% H |
| $C_{18}H_{19}OCl$ | ber.: | 75,39% C; 6,63% H |
| | gef.: | 74,24% C; 5,82% H |
| | gef.: | 74,58% C; 5,85% H |

Das ungesättigte Keton ist demnach zum größten Teil zum gesättigten Kohlenwasserstoff hydriert worden.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Hydrierung abgebrochen, sobald die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Das in oben beschriebener Weise aufgearbeitete Hydrierungsprodukt ging unter 0,5 mm Druck zwischen 140—145° als schwach gelblich gefärbtes Öl über, das auch nach längerer Kühlung nicht kristallisierte. (Ausbeute: 0,4 g).

0,0310 g Substanz; 0,0818 g $CO_2$; 0,0156 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{18}H_{17}O_2Cl$ | ber.: | 71,88% C; 5,65% H |
| | gef.: | 71,97% C; 5,60% H |

Ein weiterer Versuch ergab 0,6 g gesättigtes Keton, sodaß insgesamt 1 g zur Verfügung stand.

Umsetzung des 2-m-Methoxybenzyl-5-Chlorhydrindons mit Salzsäure.

In einem Einschmelzrohr wurden 0,6 g hydriertes Keton mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und 40 Stunden in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein zähflüssiges, am Boden des Einschmelzrohres haftendes Öl, wurde in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther verdampft. Unter 0,4 mm Druck ging es bei 145°

150° als schwach gelblich gefärbtes Öl in einer Menge von 0.5 g über.

0,0343 g Substanz; 0,0842 g $CO_2$; 0,0138 g $H_2O$

0,0785 g Substanz; 0,0737 g AgCl.

$C_{17}H_{14}OCl_2$ ber.: 66,84% C; 4,59% H; 23,28% Cl
gef.: 66,95% C; 4,51% H; 23,18% Cl

### Umsetzung mit Diäthylamin.

0.45 g 2-m-Chlormethylbenzyl-5-Chlorhydrindon wurden mit einem Überschuß von Diäthylamin übergossen und erhitzt, wobei schwache Gelbfärbung und Abscheidung eines farblosen Öles beobachtet wurde. Nach vierstündigem Erhitzen am Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch in verdünnte Salzsäure gegossen. Die dabei entstandene klare Lösung wurde unter Kühlung alkalisch gemacht, wobei sich die freie Base als farbloses Öl abschied. Sie wurde in Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und blieb nach dem Verjagen des Äthers als farbloses, auch bei Kühlung nicht erstarrendes Öl zurück. Wegen der Gefahr der Zersetzung wurde auf die Destillation verzichtet. Ausbeute: 0,4 g.

Chlorhydrat der Base: Die ätherische Lösung der Base wurde mit einem Überschuß ätherischer Salzsäure versetzt, wobei sich ein auch beim Reiben und Kühlen nicht fest werdendes Öl abschied. Die ätherische Salzsäure wurde abdekantiert und das Chlorhydrat in wenig absolutem Äthanol gelöst. Auf Zusatz von trocknem Äther schied sich das Chlorhydrat in Form eines zähen Öls ab, das beim Verreiben fest wurde. Es wurde abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute: 0,3 g.

0,0304 g Substanz; 0,0741 g $CO_2$; 0,0180 g $H_2O$.

0,0318 g Substanz; 0,0776 g $CO_2$; 0,0188 g $H_2O$.

0,0735 g Substanz; 0,0552 g AgCl.

$C_{21}H_{25}ONCl_2$ ber.: 66,67% C; 6,67% H; 18,78% Cl
gef.: 66,48% C; 6,62% H
gef.: 66,50% C; 6,63% H; 18,58% Cl

Das Chlorhydrat besaß einen Schmelzpunkt von 123—125°. Eine Mischprobe mit dem auf Seite 18 beschriebenen Gemisch der Chlorhydrate der Diäthylaminoverbindungen, das bei 154—164° schmolz, zeigte einen Schmelzpunkt von 145—155°.

Darstellung von 5-Methoxymethyl-hydrindon.

1. m-Methoxymethyl-benzylchlorid[7]).

Eine Lösung von 30 g m-Dimethylxylyl-äther in 40 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 16 g Acetylchlorid und 0,5 g Zinkchlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Schon beim Anwärmen begann die Reaktion unter starkem Aufsieden und unter Rotfärbung. Dann wurde noch 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und die klare, rot gefärbte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach dem Ausäthern, Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers blieb ein zunächst rot gefärbtes Öl zurück, das unter 14 mm Druck bei 118—122° als farbloses Öl in einer Menge von 26 g (95% d. Th.) überging.

2. m-Methoxymethyl-benzyl-malonester[8]).

Zu einer Lösung von 3,7 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol wurden nach Zusatz von 26 g Malonester 26 g m-Methoxymethyl-benzylchlorid tropfenweise zugegeben, wobei sich die Flüssigkeit trübte. Nach vierstündigem Erhitzen am Rückfluß wurde das überschüssige Äthanol verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der als gelbes Öl abgeschiedene Ester wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers bei vermindertem Druck destilliert.

3. m-Methoxymethyl-benzyl-essigsäure.

Die durch Verseifung aus dem Malonester erhaltene Dicarbonsäure, ein zähflüssiges Öl, wurde im Hochvakuum langsam erhitzt. Bei 160° ging die Decarboxylierung unter Aufschäumen vor sich, wobei der Druck von 0,5 auf 1,5 mm stieg. Nach beendeter Kohlensäureabspaltung wurde das Reaktionsprodukt bei 180—185° und 0,5 mm Druck in einer Menge von 14 g übergetrieben. Als Rückstand blieben 0,5 g eines braunen Öls.

0,0330 g Substanz; 0,0828 g $CO_2$; 0,0216 g $H_2O$.

$C_{11}H_{14}O_3$ ber.: 68,25% C; 7,35% H
gef.: 68,43% C; 7,39% H

[7]) Compt. rend. 192, 1391. 1931.
[8]) nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von J. von Braun und J. Nelles.

4. Säurechlorid der m-Methoxymethyl-benzyl-essigsäure.

In einem Claisenkolben wurden 3 g Säure mit einem Überschuß von Thionylchlorid versetzt. Die beim Erhitzen auf dem Wasserbad einsetzende Reaktion war nach einer Stunde beendet. Nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids ging das im Kolben zurückgebliebene Öl unter 1 mm Druck zwischen 160 bis 165° farblos in einer Menge von 2,5 g über.

0,0639 g Substanz; 0,0434 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$ ber.: 16,71% Cl
gef.: 16,90% Cl

Ringschluß der m-Methoxymethyl-benzyl-essigsäure.

1. Versuch. Die Lösung von 2,5 g Säurechlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff wurde tropfenweise zu 2,5 g mit Schwefelkohlenstoff überschichtetem Aluminiumchlorid gegeben und das Reaktionsgemisch nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung in der üblichen Weise lieferte ein rotes Öl, das sich bei der Destillation unter 0,5 mm Druck bis auf einen kleinen, bei 125—130° übergehenden Rest größtenteils zersetzte. Das Destillat, ein gelbes Öl, erstarrte bei der Abkühlung zu einer halbfesten Masse.

0,0354 g Substanz; 0,0832 g $CO_2$; 0,0196 g $H_2O$.

$C_{11}H_{22}O_2$ ber.: 75,00% C; 6,21% H
(Methoxymethyl-hydrindon)
gef.: 64,12% C; 6,19% H

2. Versuch. Beim Versetzen von 1,2 g m-Methoxymethylbenzylessigsäure mit 2 g Phosphorpentachlorid setzte sogleich eine heftige, unter Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion ein, die auf siedendem Wasserbad zu Ende geführt wurde. Das entstandene Phosphoroxychlorid wurde aus der gelben, klaren Lösung im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, wobei das Säurechlorid als gelb gefärbtes Öl zurückblieb, das alsdann unter 0,45 mm Druck zwischen 128—130° überdestilliert werden konnte, ohne daß merkliche Zersetzungserscheinungen auftraten. Das Destillat, ein gelb gefärbtes Öl (0,8 g), wurde mit 2n Sodalösung versetzt und etwas erwärmt, wobei keine Lösung eintrat. Nach dem anschließenden Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat und Abäthern blieb ein halogenhaltiges Öl zurück, das unter 0,5 mm Druck bei 110—115° als farbloses, auch bei längerem Kühlen nicht erstarrendes Öl überging.

0,0337 g Substanz; 0,0776 g $CO_2$; 0,0179 g $H_2O$;
0,0353 g Substanz; 0,0811 g $CO_2$; 0,0191 g $H_2O$.
0,0632 g Substanz; 0,0453 g AgCl.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_9OCl$ | ber.: | 66,49% C; | 4,99% H; | 19,67% Cl |
| | gef.: | 62,80% C; | 5,94% H | |
| | gef.: | 62,70% C; | 6,05% H; | 17,73% Cl |

Ein Semicarbazon ließ sich nicht gewinnen.

3. Versuch. Es wurden 2,5 g Säurechlorid in Petroläther (80°) gelöst und in der gleichen Weise wie beim ersten Versuch mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt, ein rotbraunes Öl, das sich in Äther löste und eine grüne Fluorescenz zeigte, zersetzte sich bei der Destillation bis auf einen kleinen bei 115—120° und 0,5 mm Druck übergehenden Anteil. Das Destillat, ein gelbes Öl, war halogenhaltig und erstarrte bei Kühlung nicht.

0,0284 g Substanz; 0,0753 g $CO_2$; 0,0217 g $H_2O$;

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{12}O_2$ | ber.: | 75,00% C; | 6,21% H |
| | gef.: | 72,31% C; | 8,55% H |

Die Darstellung eines Semicarbazons war nicht möglich.

# Abkömmlinge des Diphenyls

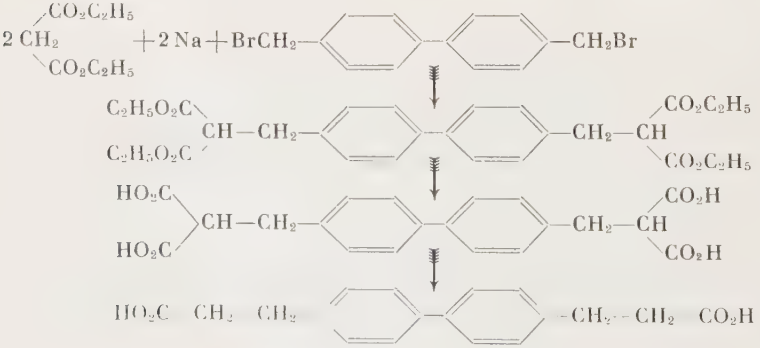
Der zweite Teil meiner Arbeit hatte eine auf einem anderen Gebiet liegende Frage zum Gegenstand. Durch mehrere im hiesigen Institut in letzter Zeit ausgeführte Versuche konnte gezeigt werden, daß die Einführung von $CH_2Cl$-Gruppen unter dem Einfluß von Trioxymethylen und Chlorwasserstoff (Verfahren der I. G. Farbenindustrie) eine Intensivierung erfährt, wenn der Chlorwasserstoff durch den Bromwasserstoff ersetzt wird. Zu den Verbindungen, welche in nicht übermäßig bequemer Weise mit Hilfe der Chlorwasserstoffmethode zugänglich geworden sind, gehört das in p,p'-Stellung durch zwei $CH_2Cl$-Gruppen substituierte Diphenyl, das zuerst von Michaelis mit Trioxymethylen und dann in noch unveröffentlichten Versuchen von Lotz mit Hilfe von Formaldehyd gewonnen worden ist. Die schwere Zugänglichkeit dieser Chlorverbindung:

die als verdoppeltes Benzylchlorid anzusehen ist, ist schuld daran, daß sie für sehr zahlreiche sich bei näherer Betrachtung bietende Umsetzungen noch so gut wie keine Verwendung gefunden hat. Michaelis hat lediglich die zwei Chloratome durch Cyangruppen ersetzt und die so gewonnene Cyanverbindung: $NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ zur Dicarbonsäure: $HOOC \cdot CH_2C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$, die man als verdoppelte Phenylessigsäure ansehen kann, verseift. Die Überlegung, daß auch beim Diphenyl der Ersatz des Chlorwasserstoffs durch Bromwasserstoff zu einer bequemeren Gewinnung der Bromverbindung:

führen würde, hat mich veranlaßt, einige dahin zielende Versuche in Angriff zu nehmen und, nachdem sich gezeigt hatte, daß meine Erwartung in Erfüllung ging, einige Umformungen mit dem neuen, ungemein reaktionsfähigen Produkt vorzunehmen. Was die Gewinnung des Bromids betrifft, so ist in der Tat der Sprung in der Ausbeute beim Übergang vom Chlorwasserstoff zum Bromwasserstoff ein gewaltiger. Während die Ausbeute an Dichlorverbindung nach Michaelis 12,5% und nach Lotz 18% beträgt, kann man mit Formaldehyd und Bromwasserstoff mühelos nicht weniger als 50% Dibromverbindung neben 10% Monobromverbindung gewinnen. Bei der leichten Zugänglichkeit des Diphenyls

ist also die Verbindung außerordentlich leicht zu erhalten. Die verschiedenen Versuche, die ich mit ihr unternommen habe, verfolgten im wesentlichen zwei Ziele. Auf der einen Seite war ich bestrebt, ähnlich wie das in letzter Zeit am hiesigen Institut bei einer Reihe von Mono- und Dihalogenverbindungen geschehen ist, die Frage zu beantworten, in welchem Umfang der Ersatz der beiden Bromatome durch zwei $NH_2$-Gruppen mit flüssigem Ammoniak möglich ist. In zweiter Linie erschien es mir erwünscht, die Distyrolverbindung:

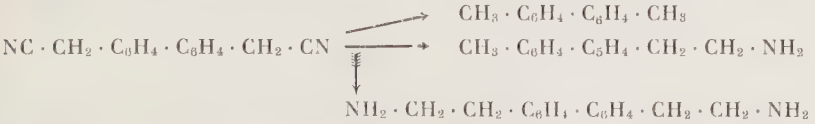
zu gewinnen, und zwar aus dem Grunde, weil mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten war, bei der verdoppelten Styrolverbindung würde es sich um eine nicht flüssige, sondern feste Substanz handeln und somit die Möglichkeit einer Untersuchung darüber gegeben war, ob hier ähnlich leicht Polymerisationserscheinungen zu Tage treten würden, wie beim Styrol selbst und seinen einfachen Homologen von flüssiger Beschaffenheit, oder ob der feste Aggregatzustand, das heißt der Zusammenhalt der Materie im Kristallgitter der Polymerisation weitgehend entgegenwirken würde. Ich möchte in Bezug auf die zweite Frage bemerken, daß die Gewinnung des Distyrols der Diphenylreihe sich nicht hat bewerkstelligen lassen, daß aber der negative Erfolg für das Hauptproblem wohl unwesentlich ist, da die von mir gemachten Feststellungen es wahrscheinlich erscheinen lassen, daß dieses Distyrol flüssig, also für meine Fragestellung bedeutungslos sein wird. Um es zu gewinnen, synthetisierte ich die Dipropionsäure der Diphenylreihe im Sinne folgender Formeln:



und versuchte, sie nach der eleganten Methode von K. F. Schmidt[9]) zum Diamin:

abzubauen, um aus dieser Verbindung in bekannter Weise die Elemente des Ammoniaks abzuspalten:

Leider stellte sich heraus, daß die Überführung der Carbonsäure in das Amin, die bekanntlich in schwefelsaurer Lösung mit Stickstoffwasserstoffsäure vorgenommen werden muß, wie bei vielen anderen aromatischen Verbindungen, mit einer so umfassenden Sulfurierung der aromatischen Kerne verbunden ist, daß sich wägbare Mengen des Diamins nicht haben fassen lassen. Im zweiten Anlauf nahm ich, um zu dem Diamin zu kommen, das schon vorher erwähnte Dinitril: $NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ zum Ausgangspunkt. Hierbei zeigte sich leider, daß bei der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs die Cyangruppen in umfangreicher Weise doppelseitig und einseitig reduktiv entfernt wurden:



sodaß neben dem gesuchten Diamin Ditolyl und p,p'-Methyläthylamin-diphenyl resultierten. Die Trennung der beiden Basen war nicht gut durchführbar. Im dritten Anlauf ging ich von dem Äthylester der schon vorhin (S. 29) erwähnten, von Michaelis erstmalig dargestellten Säure:

$$C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$

aus, in der Hoffnung, ihn zum Glykol zu reduzieren, und diesem zweimal die Elemente des Wassers entziehen zu können:

$$HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

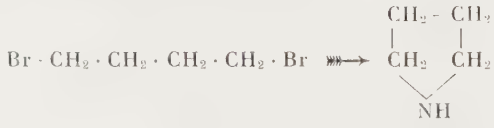
$$\downarrow$$

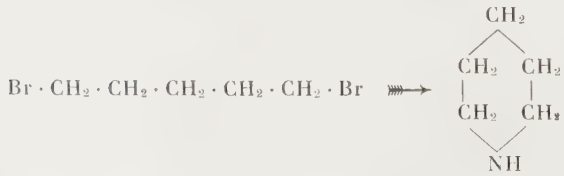
$$CH_2{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH_2$$

[9]) D.R.P. 500435.

Auch dieser Weg führte nicht zum Ziel, denn bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielt ich kein reines Glykol, sondern eine Dioxyverbindung mit durch Reduktion weitgehend angegriffenen aromatischen Ringen und daneben in recht erheblicher Menge das durch weitergehenden Angriff des Wasserstoffs auf die Seitenketten entstandene, fast reine p,p'-Diäthyldiphenyl: $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Dieses erwies sich im Gegensatz zu dem bei 121° schmelzenden p,p'-Dimethyldiphenyl als eine flüssige, auch bei längerer Abkühlung nicht kristallisierende Verbindung, und die Analogie zu den bekannten Styrolen der aromatischen Reihe und den ihnen entsprechenden Äthylverbindungen läßt es als sicher erwarten, daß auch das von mir angestrebte Distyrol flüssig, also für das von mir ins Auge gefaßte Problem ungeeignet sein würde.

Positiver fielen meine Versuche aus, welche sich auf die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Dibromdibenzyl bezogen. Der außerordentlich große Vorteil, den das flüssige Ammoniak gegenüber dem wässrigen und alkoholischen bei der Herstellung primärer Amine aus Chlor- und Bromverbindungen bietet, besteht darin, daß die Bildung sekundärer und tertiärer Basen stark zurückgedrängt, die Bildung primärer Basen sehr stark gefördert wird. Bei Diaminen liegt die Sache ein wenig anders. Im hiesigen Institut durchgeführte vergleichende Versuche[10]) haben bewiesen, daß in den Fällen, wo durch Ersatz zweier Halogenatome durch die $NH_2$-Gruppe der Ringschluß sehr leicht bewerkstelligt werden kann, er auch fast quantitativ erfolgt:





Ist der Ringschluß dagegen nicht oder nicht leicht möglich, so wird die Bildung der Diaminverbindung bevorzugt. Das ist zum Beispiel der Fall beim Trimethylendibromid, aus dem man mit rund

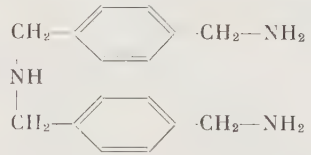
[10]) Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation von F. Dengel.

50% Ausbeute das bisher ungemein schwer zugängliche Trimethylendiamin fassen kann:

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br \longrightarrow H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

Es war unter diesen Umständen von nicht unerheblichem Interesse, festzustellen, wie sich das Dibenzyldibromid gegenüber flüssigem Ammoniak verhalten würde. Denn auf der einen Seite war ja die Möglichkeit eines Ringschlusses kaum gegeben, auf der anderen Seite mußte man daran denken, daß die in $\alpha$-Stellung zum aromatischen Kern stehenden Bromatome wegen ihrer leichten Umsetzungsfähigkeit doch vielleicht auch in erheblichem Maße zur Bildung sekundärer und tertiärer Stickstoffgruppen Veranlassung geben könnten. Die von mir ausgeführten Versuche entsprachen in gewissem Sinne beiden Erwartungen. Es stellte sich heraus, daß man aus dem inhomogenen stickstoffhaltigen Reaktionsgemisch das Diamin in etwa 26% Ausbeute isolieren kann, und daß man daneben ein Gemisch vieler höhermolekularer Stoffe erhält, die augenscheinlich folgenden Formeln entsprechen:

I.



II. $H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH] \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Auch hier zeigt sich, daß alkoholisches Ammoniak für die Darstellung des diprimären Amins viel ungünstiger ist, denn die Ausbeute beträgt dabei nur 5%. So ist auch hier in dem flüssigen Ammoniak ein recht bequemes präparatives Hilfsmittel gegeben.

# Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Dibrom-dibenzyl.

In einem Dreihalskolben wurden 10 g frisch destilliertes Diphenyl mit 13,4 ccm 40%iger wässriger Formaldehydlösung (2,5 Mol) und 33,5 ccm conzentrierter Bromwasserstofflösung übergossen und unter Einleiten von Bromwasserstoffgas bei 50° turbiniert. Das anfangs farblose Gemisch wurde langsam gelbbraun und hatte schließlich nach 4 Stunden eine dunkelbraune Färbung angenommen, wobei sich eine feste, braungraue Masse abgeschieden hatte. Nach insgesamt 20 Stunden ließ ich das Reaktionsgemisch abkühlen und goß es auf etwa 100 ccm Eiswasser, rührte energisch um und nahm das abgeschiedene zähe, graue Produkt durch mehrmaliges Ausschütteln in Äther auf, in dem es sich nicht sehr leicht und mit gelber Farbe löste. Nachdem ich die ätherische Lösung je zweimal mit verdünntem Ammoniak, Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen hatte, trocknete ich sie über Chlorcalcium und dampfte den Äther ab, wobei eine schwach gelblich gefärbte Masse zurückblieb, die bei der Destillation im Hochvakuum (p=0,5 mm) folgende Fraktionen lieferte:

120—180° Vorlauf: 4,5 g farbloses, beim Erkalten langsam erstarrendes Öl,

180—200° Hauptlauf: 10 g farbloses, sofort erstarrendes Öl,

Rückstand: 4,2 g graubraune, beim Erkalten erstarrende Masse.

a) Der Vorlauf (4,5 g) wurde mit einem Überschuß an Diäthylamin (98%) versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Beim Eingießen in 200 ccm verdünnte Salzsäure ging der größte Teil des Reaktionsproduktes in Lösung. Der unlösliche Teil war nach dem Auswaschen und Trocknen halogenfrei und schmolz bei 70—72°, stellte also nicht angegriffenes Diphenyl dar. Die Menge betrug 0,5 g.

Aus der salzsauren Lösung schied sich bei vorsichtiger Alkalisierung unter Eiskühlung die Diäthylbase als gelblich gefärbtes Öl ab. Sie löste sich leicht in Äther und blieb nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers als gelbgefärbtes Öl zurück. Die Destillation bei 0,3 mm Druck ergab:

132—146° Vorlauf: etwa 2 Tropfen farbloses Öl,
146—182° Hauptlauf: 6,3 g farbloses Öl.
Rückstand: gering.
0,0273 g Substanz: 1,91 ccm $N_2$ (p=758 mm, t=24°)
$C_{22}H_{32}N_2$ ber.: 8,64% N
$C_{17}H_{20}N$ ber.: 5,85% N
gef.: 8,02% N

Das erhaltene Basengemisch bestand demnach aus 77% Dibase und 23% Monobase; das heißt in den 6,3 g des Hauptlaufes sind 4,8 g Dibase und 1,5 g Monobase enthalten.

b) Der Hauptlauf 180—200° (Seite 34) kristallisierte beim Verreiben mit Äther und zeigte nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 156—160°, der nach dem Umkristallisieren aus Äthanol auf 165—166° stieg. Ausbeute 6 g.
0,0319 g Substanz; 0,0581 g $CO_2$; 0,0100 g $H_2O$.
0,0342 g Substanz; 0,0379 g AgBr.
$C_{14}H_{12}Br_2$ ber.: 49,41% C; 3,53% H; 47,06% Br
gef.: 49,68% C; 3,50% H; 47,16% Br

Die Trennung des aus dem Vorlauf 120—180°/0,5 mm (Seite 34) erhaltenen Gemisches von Mono- und Diäthylaminoverbindungen wurde durch sorgfältige Fraktionierung unter 0,25 mm Druck erreicht:
1. Fraktion: 132—146° etwa 1,3 g farbloses Öl,
2. Fraktion: 180—182° etwa 4,5 g farbloses Öl.

Fraktion 1. Zur Darstellung des Pikrates wurde eine Probe in wenig trocknem Äther gelöst und mit einem Überschuß an ätherischer Pikrinsäure versetzt, wobei das Pikrat als festes Produkt ausfiel und nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1:1) den Schmelzpunkt 102—105° zeigte, der mit dem von Lotz[11]) gefundenen übereinstimmte.

Fraktion 2. Das in oben beschriebener Weise dargestellte Pikrat schmolz nach dem Umkristallisieren aus heißem Methanol bei 155—157°.
0,0279 g Substanz; 3,58 ccm $N_2$; (p=754 mm, t=26°)
$C_{34}H_{38}O_{14}N_8$ ber.: 14,34% N
gef.: 14,53% N

Auf Grund einiger Vorversuche konnte die Darstellungsmethode des Dibromdibenzyls noch vereinfacht werden. Die unter den gleichen Bedingungen wie im erstbeschriebenen Versuch aus 150 g Diphenyl erhaltene zähe, graubraun gefärbte Reaktions-

[11]) demnächst erscheinende Dissertation von Lotz.

masse wurde nach reichlichem Auswaschen mit Wasser abgesaugt, auf Ton gebracht und nach dem Trocknen mit wenig Äther intensiv verrieben. Dabei gingen die bedeutend leichter löslichen Produkte: Diphenyl und Monobromverbindung in Lösung, während das verhältnismäßig schwerer lösliche dibromierte Dibenzyl zurückblieb: 154 g (=46% d. Th.) einer hellgrauen Masse, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 162 bis 164° besaß.

2. Versuche zur Darstellung des Distyrols.

Dibenzyl-dicyanid.

154 g Dibenzyldibromid wurden in 1 l Methanol suspendiert und nach Zusatz einer heiß gesättigten wässrigen Lösung von 120 g Kaliumcyanid (4 Mol) auf dem Wasserbad zur Reaktion gebracht. Nach 12-stündigem Erhitzen am Rückfluß hatte sich eine feste, gelblich gefärbte Masse ausgeschieden. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt und nach längerem Umrühren das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, das nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 168—170° zeigte. Aus heißem Methanol kristallisierte es in Form gelblich gefärbter Nadeln, die scharf bei 170 bis 172° schmolzen. Ausbeute: 50 g.

Reduktion des Dibenzyldicyanids.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 8 g Natrium mit einer heißen Lösung von 2,5 g Dibenzyldicyanid in 250 ccm absolutem Äthanol rasch versetzt. Es spielte sich eine stürmische Reaktion ab, bei der sich der Kolbeninhalt orange färbte. Nachdem das Natrium restlos in Lösung gegangen war, wurde die beim Erkalten wieder trübe gewordene Lösung unter Kühlung angesäuert, wobei sich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag abschied. Bei dem anschließenden Abdestillieren des Äthanols mit Wasserdampf machte sich ein sehr deutlicher Geruch nach Blausäure bemerkbar. Der Destillationsrückstand wurde filtriert und der Niederschlag auf Ton getrocknet. Er besaß einen unscharfen, zwischen 120—130° liegenden Schmelzpunkt, der nach dem Destillieren im Hochvakuum (p—0,5 mm; t=180—200°) bei 124—126° liegend mit dem bekannten Schmelzpunkt des Ditolyls (122—125°) gut übereinstimmte.

Aus dem klaren, gelblich gefärbten Filtrat entstand beim Alkalisieren unter Eiskühlung eine weiße Emulsion. Die Emulsion wurde ausgeäthert, und der Ätherauszug enthielt (nach dem

Trocknen über Kaliumcarbonat) ein zwischen 160—180° (1 mm Druck) übergehendes schwerflüssiges Öl von gelber Farbe.
0,0296 g Substanz; 2,15 ccm $N_2$; (p=755 mm; t=21°)

| | | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{20}N_2$ | ber.: | 11,67% N |
| $C_{15}H_{17}N$ | ber.: | 6,63% N |
| | gef.: | 8,38% N |

Das Gemisch von Mono- und Diamin ließ sich nicht trennen.

Darstellung der p-p'-Diphenyl-dipropionsäure.

a) Dibenzyldibromid und Malonester: 20 g Malonester und 10 g Dibenzylbromid wurden zu einer Lösung von 1,9 g Natrium in 30 ccm absolutem Äthanol gegeben. Beim Anwärmen auf dem Wasserbad setzte eine heftige Reaktion ein, die nach 20stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad beendet war. Das Reaktionsgemisch reagierte gegen Lackmus neutral. Nach dem restlosen Verdampfen des Äthanols wurde das gebildete Natriumbromid mit Wasser ausgezogen und das gelblich gefärbte Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers blieb der Ester als gelbes Öl zurück, das unter 0,5 mm Druck destilliert wurde:

60—250° Vorlauf: 8 g farbloses Öl
250—270° Hauptlauf: 8 g farbloses, schwerflüssiges Öl
Rückstand: etwa 5 g braunes, zersetztes Öl.

Bei nochmaliger Destillation des Hauptlaufs ging der Ester bei 260—268° (p=0.5 mm) als farbloses Öl über.
0,0306 g Substanz; 0,0758 g $CO_2$; 0,0185 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{28}H_{34}O_8$ | ber.: | 67.47% C; 6,83% H |
| | gef.: | 67,56% C; 6,77% H |

b) Verseifung zur Tetracarbonsäure: 7,5 g Ester wurden mit 12 g 50%iger Kalilauge (4 Mol) versetzt. Beim Anwärmen auf dem Wasserbad begann die Umsetzung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines weißen, voluminösen Niederschlages (Kaliumsalz der Tetracarbonsäure). Nach 5-stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, wobei die Ausfällung in Lösung ging. Beim Ansäuern schied sich die freie Tetracarbonsäure voluminös ab. Sie wurde abgesaugt und auf Ton gebracht. Die getrocknete Säure erwies sich in Methanol und heißem Wasser leicht, in Äther und kaltem Wasser schwer löslich. Aus Wasser umkristallisiert, besitzt sie einen Zersetzungspunkt 280—300°.

Ausbeute: 4,5 g = 83% d. Th.
0,0263 g Substanz; 0,0603 g $CO_2$; 0,0116 g $H_2O$.
$C_{20}H_{18}O_8$ ber.: 62,18% C; 4,66% H
gef.: 62,53% C; 4,93% H

c) Decarboxylierung: Nach einigen Vorversuchen wurde die Kohlensäureabspaltung in der Weise vorgenommen, daß die Tetracarbonsäure in einem Schwerkolben im Hochvakuum erhitzt wurde, wobei die Dicarbonsäure unter Kohlensäureentwicklung bei 100° sublimierte und sich als farbloses Kristallgemisch niederschlug, das sich bei 260—270° zersetzte. Ausbeute: 2 g = 53% d. Th.

0,0321 g Substanz; 0,0851 g $CO_2$; 0,0170 g $H_2O$.
$C_{18}H_{18}O_4$ ber.: 72,48% C; 6,04% H
gef.: 72,30% C; 5,93% H

Darstellung des p-p'-Diphenyl-dipropionsäurechlorids.

In einem Claisenkölbchen wurden 0,5 g Dicarbonsäure mit einem Überschuß Thionylchlorid übergossen und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Säure langsam in Lösung ging. Nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids blieb das Säurechlorid als gelbes Öl zurück. Nach dem Destillieren — 0,5 mm Druck bei 200—220° — lag das Säurechlorid als gelbes, zähflüssiges Öl in einer Menge von 0,3 g vor.

0,0578 g Subst; 0,0498 g AgCl.
$C_{18}H_{16}O_2Cl_2$ ber.: 21,20% Cl
gef.: 21,35% Cl

Die in üblicher Weise in Schwefelkohlenstoff vorgenommene Umsetzung des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid ergab ein sprödes, in Methanol, Äthanol, Chloroform, Methylenchlorid, Petroläther und Aceton völlig unlösliches Produkt, das nicht schmolz und sich jeder weiteren Charakterisierung entzog. Es erwies sich halogenhaltig und ließ sich auf keine Weise reinigen.

p-p'-Dioxydiäthyl-diphenyl.

33,5 g p-p'-Diphenyldiessigsäureäthylester wurden in 300 ccm absolutem Äthanol erhitzt; dann wurden 37 g Natrium in kleinen Stücken nach und nach zugegeben. Gegen Ende der Reaktion wurden noch etwa 100 ccm absolutes Äthanol zugesetzt. Sobald die Reaktion zu Ende war, wurde das Äthanol abgeblasen. Der Rückstand bestand aus Wasser und einem rotgelb gefärbten Öl, das mit Äther unter Zusatz von Alkohol ausgezogen wurde. (In

Äther war es schwer löslich.) Die ätherische Lösung wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther verjagt. Es blieben 18,25 g eines rötlich-gelben Öls zurück, die im Hochvakuum destilliert wurden:

1. Fraktion. 85—200°: bei 85° deutliche Wasserabspaltung. Die Hauptmenge, eine wasserhelle Flüssigkeit, ging von 160° an über.
2. Fraktion. 215—230°: farbloses, halbfest werdendes Produkt, das bei 86° sinterte und bei 100—107° schmolz.

Nochmalige Destillation der 1. Fraktion ergab:

75—150° Vorlauf: ein Tropfen farbloses Öl;
152—161° Hauptlauf: 3,4 g farbloses Öl;
Rückstand: gering, wurde beim Erkalten fest.

Analyse des Hauptlaufs 152—161°:

0,0327 g Substanz: 0,1082 g $CO_2$; 0,0211 g $H_2O$;
$C_{16}H_{18}$ ber.: 91,30% C; 9,70% H (p,p'-Diäthyldiphenyl).
gef.: 90,70% C; 9,42% H

Analyse der 2. Fraktion 215—230°:

0,0323 g Substanz; 0,0929 g $CO_2$; 0,0261 g $H_2O$;
0,0309 g Substanz; 0,0891 g $CO_2$; 0,0255 g $H_2O$;
$C_{16}H_{18}O_2$ ber.: 79,26% C; 7,52% H
gef.: 78,45% C; 9,25% H
gef.: 78,64% C; 9,24% H

3. Einwirkung von flüssigem und alkoholischem Ammoniak auf Dibrom-dibenzyl.

a) Flüssiges Ammoniak.

Nach einigen Vorversuchen wurde das Dibromid mit flüssigem Ammoniak in folgender Weise umgesetzt:

In einem weiten Einschmelzrohr wurden Mengen von etwa 10 g Dibromid mit stark überschüssigem Ammoniak — etwa 180 ccm — übergossen und zugeschmolzen. Das Reaktionsgemisch blieb 48 Stunden unter Umschütteln in der Bombe, wobei zwar das Dibromid nicht in Lösung ging, aber restlos verändert wurde. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks blieb eine feste, weiße Masse zurück, die mehrmals mit verdünnter Salzsäure heiß ausgezogen wurde. Das in Salzsäure Unlösliche stellte das Salzgemisch der im theoretischen Teil erwähnten komplizierten basischen Verbindungen dar. Zu diesem in Wasser suspendierten Salzgemisch wurde etwas Pyridin und Alkali gegeben und das Ganze unter energischem Umrühren so lange erwärmt, bis sich eine Probe nach gutem Auswaschen als halogenfrei erwies. Der Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen unscharf

zwischen 160—300°, die Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln war äußerst gering. Als Stickstoffgehalt erhielt man bei verschiedenen Versuchen etwas schwankende Werte, die zwischen den für das Diamin und die erwähnten Polyamine berechneten lagen. Die Herausarbeitung einzelner Verbindungen war nicht gut möglich.

Die mit heißer Salzsäure gewonnenen Auszüge schieden beim Erkalten das feste Chlorhydrat nicht vollständig ab. Wurde die noch heiße salzsaure Lösung mit Alkali versetzt, so schied sich das Diamin in Form weißer, außerordentlich schwer filtrierbarer Flocken ab, die sich etwas in heißem Wasser lösten und schwer von Äther aufgenommen wurden. Da das Diamin leicht in Amylalkohol löslich war, wurde das Reaktionsprodukt mit diesem ausgezogen, der Amylalkohol im Vakuum abgedampft und das Diamin als schwach gelb gefärbte Masse vom unscharfen Schmelzpunkt 120—140° erhalten. Dem Analysenbefund nach handelte es sich hier schon um die fast reine Base. Zur vollkommenen Reinigung genügte es, sie unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft erschöpfend mit Äther auszuziehen. Dabei blieb nur ein kleiner unlöslicher Rückstand (vielleicht das bei den Operationen gebildete Carbonat der Base). Aus dem Ätherauszug wurde nach Abdampfen des Äthers das feste Diamin vollkommen farblos erhalten. Es schmolz bei 135°, nachdem es kurz vorher angefangen hatte zu sintern. Aus 10 g Dibromid wurden so etwa 1,6 g Diamin (=26% d. Th.) erhalten.

0,0289 g Substanz; 3,35 ccm $N_2$ (p=756 mm, t=25°)
$C_{14}H_{16}N_2$ ber.: 13,21% N
gef.: 13,18% N

Das Pikrat der Base fiel in Äther fest aus, war in Alkohol etwas löslich und zeigte nach dem Verreiben mit Alkohol den Zersetzungspunkt 222°.

Beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid erwärmte sich die Base, und wenn man nach kurzer Zeit Wasser zugab, erhielt man eine feste Masse, die bereits recht scharf bei 271—272° schmolz. Gut kristallisiert erhielt man die Acetylverbindung aus Alkohol.

0,0325 g Substanz; 2,45 ccm $N_2$ (p=758 mm, t=20°)
$C_{18}H_{20}O_2N_2$ ber.: 9,47% N
gef.: 9,41% N

Das Diamin war in Pyridin löslich.

Es ließ sich in Pyridinlösung gut benzoylieren, wenn man zuerst in der Kälte, dann kurze Zeit in der Wärme Benzoylchlorid einwirken ließ. Die durch Wasserzusatz ausgefällte Benzoylver-

bindung schmolz bei 235—240°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 243°.

b) Alkoholisches Ammoniak.

Die Reaktion mit alkoholischem Ammoniak erfolgte in der Weise, daß man das Dibromid in einem Einschmelzrohr mit einem Überschuß an alkoholischem Ammoniak (10 g Dibromid mit 50 g 10%igem alkoholischem Ammoniak = 5 Mol) übergoß und nach dem Zuschmelzen 20 Stunden in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzte. Weder Auflösung des Bromids noch sonst eine Veränderung war zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann in verdünnte Salzsäure gegossen und filtriert, wobei man eine weiße, feste Masse als Rückstand erhielt, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich war. Zwecks Gewinnung der freien Base wurde dieser Rückstand mit Äther und Alkali geschüttelt, wobei keine Auflösung in Äther erfolgte. Das nach dem Filtrieren erhaltene feste, farblose Produkt war halogenfrei und unschmelzbar. Erst bei Temperaturen über 300° war eine Bräunung und schließliche Verkohlung bemerkbar. Die Analyse ergab keinen Wert, der mit den auf Seite 40 erwähnten übereinstimmte.

Eine weitere Trennung oder Reinigung des stickstoffhaltigen Produktes war nicht möglich.

Das schwach getrübte salzsaure Filtrat ergab nach dem Eindampfen einen schwach gelblich gefärbten Rückstand, der zur Gewinnung der Base mit Äther erwärmt und dann mit Alkali geschüttelt wurde, wobei die Base bis auf einen sehr geringen Rückstand in den Äther ging. Nach dem Verdampfen des Äthers resultierte eine farblose feste Masse, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 130—135° als das bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak bereits charakterisierte Diamin erwies. Die Ausbeute an primärem Diamin betrug 0,3 g (etwa 5% d. Th.), die an unlöslichem Gemisch 5 g.

## Lebenslauf

Ich, Herbert Arnold, wurde am 24. November 1909 als Sohn des Kaufmanns Franz Arnold zu Konstanz a. B. geboren. Zu Ostern 1920 trat ich in die Zeppelin-Oberrealschule zu Konstanz ein und verließ sie nach bestandener Reifeprüfung im März 1929. Im Sommersemester desselben Jahres ließ ich mich zum Studium der Chemie an der Universität München immatrikulieren und setzte 1931 an der Universität Kiel meine Studien fort, wo ich im Sommersemester 1932 den ersten Teil des chemischen Verbandsexamens ablegte. Die weitere Studienzeit verbrachte ich dann an der Universität Frankfurt. Im Juni 1933 bestand ich den physikalisch-chemischen Teil und im Mai 1934 den zweiten Teil des chemischen Verbandsexamens. Von Mai 1934 bis August 1935 war ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. J. von Braun mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren in München: Gerlach, Hönigschmid, Prandtl und Wieland; in Kiel: Diels, Mumm, R. von Traubenberg und Zahn; in Frankfurt am Main: Bonhoeffer, Borsche, von Braun, G. Hahn, Küster, Magnus, Overbeck. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ich möchte nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. von Braun, für die vielen Anregungen und die wissenschaftliche Föderung sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.